

PCT/JP 00/04179

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

EKU
26.06.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 6月25日

REC'D 11 AUG 2000

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第179563号

WIPO PCT

出 願 人
Applicant (s):

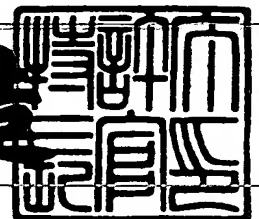
日本軽金属株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月28日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3058437

| | |
|-----------|--------------------------------------------------|
| 【書類名】 | 特許願 |
| 【整理番号】 | P-011198 |
| 【提出日】 | 平成11年 6月25日 |
| 【あて先】 | 特許庁長官 伊佐山 建志 殿 |
| 【国際特許分類】 | C25D 11/22 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 静岡県庵原郡蒲原町蒲原 1 丁目 3 4 番 1 号、日本軽金属株式会社 グループ技術センター内 |
| 【氏名】 | 海老原 健 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 静岡県庵原郡蒲原町蒲原 1 丁目 3 4 番 1 号、日本軽金属株式会社 グループ技術センター内 |
| 【氏名】 | 長澤 大介 |
| 【特許出願人】 | |
| 【識別番号】 | 000004743 |
| 【氏名又は名称】 | 日本軽金属株式会社 |
| 【代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100082739 |
| 【弁理士】 | |
| 【氏名又は名称】 | 成瀬 勝夫 |
| 【選任した代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100087343 |
| 【弁理士】 | |
| 【氏名又は名称】 | 中村 智廣 |
| 【選任した代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100085040 |
| 【弁理士】 | |
| 【氏名又は名称】 | 小泉 雅裕 |

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011970

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9105131

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルミニウム材の電解着色方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽極酸化皮膜処理を施したアルミニウム又はアルミニウム合金からなるアルミニウム材を可溶性金属塩を含む電解着色処理浴中に浸漬し、このアルミニウム材に交流波形を通電して交流電解着色処理を行うアルミニウム材の電解着色方法であり、上記交流電解着色処理に先駆けて、上記電解着色処理浴中でアルミニウム材を陽極とし、最終電圧を規制して直流を通電する電流制御着色前処理を行い、引き続いて同じ電解着色処理浴中でアルミニウム材に上記電流制御着色前処理時の最終電圧の 0.55～0.8 倍のピーク電圧を有する電圧制御交流波形を通電して交流電解着色処理を行うことを特徴とするアルミニウム材の電解着色方法。

【請求項 2】 電解着色処理浴中に配置された電流制御着色前処理後のアルミニウム材に交流電圧を走査し、得られた電圧－電流曲線における平坦領域及び立上り領域の各延長線の交点を与える境界電圧 E_0 を求め、交流電解着色処理時のピーク電圧をこの境界電圧 E_0 以下に制御する請求項 1 に記載のアルミニウム材の電解着色方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、陽極酸化皮膜処理が施されたアルミニウム又はアルミニウム合金からなるアルミニウム材（以下、単に「アルミニウム材」という）の電解着色方法に係り、詳しくは、アルミニウム材の交流電解着色処理時に色調の均一性を達成し得るアルミニウム材の電解着色方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

アルミニウム材は、加工性や耐蝕性等に優れていることから、建材、車両部品、家具等の多くの分野で頻繁に使用されており、その際に、アルミニウム材の意匠的效果を高める等を目的に、Ni、Co、Cu、Sn等の可溶性金属塩を含む

電解液中で電解し、これら金属塩の電解生成物を多孔質の陽極酸化皮膜中に析出させてアルミニウム材に着色を施す電解着色が行なわれている。

【0003】

そして、このアルミニウム材を電解着色するための処理方法としては、電解液に交流を通電して電解する交流電解着色処理（浅田法）と、電解液に直流を通電して電解する直流電解着色処理とが知られており、前者の交流電解着色処理には設備的に安価な電源を用いることができるという利点があり、また、後者の直流電解着色処理には比較的短時間で電解着色処理を行うことができるという利点がある。

【0004】

しかしながら、このようなアルミニウム材の電解着色処理においては、特にアルミニウム材が複雑な形状を有するような場合や様々な形状のアルミニウム材を同時に電解着色する場合、着色ムラが発生し易く、色調の均一性が保たれず、ユーザーが要求する色調の許容範囲から外れ、製品の歩留りが低下し、結果として製品コストが嵩むという問題がある。

【0005】

そこで、従来においても、この問題を解決するための種々の方法が提案されており、例えば、アルミニウム材に交流電解着色処理を施す前に、同じ電解着色処理浴中でアルミニウム材を陽極とし、印加する直流電流の電圧値を一定に保ちながら一定時間通電する電圧制御着色前処理（特公昭 54-23,664号公報等）が知られている。

【0006】

この電圧制御着色前処理の方法は、一定の電圧値を有する直流を一定時間通電することにより、アルミニウム材の陽極酸化皮膜が有する各部の抵抗値を均一にし、これによって次の交流電解着色処理の際に皮膜に比較的均一な電流が流れるようにして着色ムラを軽減しようとするものであり、アルミニウム材に比較的濃い色調の電解着色を施す場合には工業的に許容できる方法である。

【0007】

また、このような問題を解決する別の方法として、電流波形における正及び負

の電流密度の絶対値の合計であるトータル電流密度を第1ステップから少なくとも第4ステップまで段階的に変化させて行う交流電解着色処理が提案されている（特公平3-32,637号公報）。この方法においても、上記と同様に、アルミニウム材に比較的濃い色調の電解着色を施す場合には色調の差が顕在化しない程度にすることは可能である。しかしながら、この方法では、電流の制御が極めて複雑になり、設備費が高んで経済的に不利であるという別の問題がある。

【0008】

しかしながら、アルミニウム材にブロンズ色等の比較的淡い色調の電解着色を施す場合には、僅かな色調の違いでも光線の具合によって強調されて大きく目立ち、商品価値に大きく影響する場合があります、電解着色されたアルミニウム材を工業的に生産する上で大きな問題になっている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明者らは、アルミニウム材の電解着色処理に際し、着色ムラを可及的に防止して均一な色調に着色されたアルミニウム材を安定的にかつ工業的に有利に製造することができる方法について鋭意検討した結果、交流電解着色処理に先駆けて、アルミニウム材を陽極として最終電圧を規制した電流制御着色前処理を行うと共に、引き続いて行う交流電解着色処理の際に、上記電流制御着色前処理時の最終電圧の0.55～0.8倍のピーク電圧を有する電圧制御交流波形を通電することにより、ブロンズ色等の比較的淡い色調の電解着色であっても、極めて色調の均一性に優れた電解着色アルミニウム材を製造できることを見出し、本発明を完成した。

【0010】

従って、本発明の目的は、色調の均一性に優れた電解着色アルミニウム材を工業的に容易に製造することができるアルミニウム材の電解着色方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、陽極酸化皮膜処理を施したアルミニウム又はアルミニウ

ム合金からなるアルミニウム材を可溶性金属塩を含む電解着色処理浴中に浸漬し、このアルミニウム材に交流波形を通電して交流電解着色処理を行うアルミニウム材の電解着色方法であり、上記交流電解着色処理に先駆けて、上記電解着色処理浴中でアルミニウム材を陽極とし、最終電圧を規制して直流を通電する電流制御着色前処理を行い、引き続いて同じ電解着色処理浴中でアルミニウム材に上記電流制御着色前処理時の最終電圧の 0.55～0.8 倍のピーク電圧を有する電圧制御交流波形を通電して交流電解着色処理を行う、アルミニウム材の電解着色方法である。

【0012】

本発明において、電解着色処理が施されるアルミニウム材としては、特に制限されるものではなく、従来の陽極酸化皮膜処理の場合と同様に、電解浴として硫酸、しゅう酸、スルホン酸、クロム酸等の酸水溶液を使用し、通常のアルミニウム又はアルミニウム合金からなるアルミニウム素材を陽極とし、これに直流又は交流若しくは直流に交流を重ねた電流を流し、アルミニウム素材の表面に陽極酸化皮膜を生成せしめることにより得られる。

【0013】

また、このようにして得られたアルミニウム材に電流制御着色前処理及び交流電解着色処理を施すための可溶性金属塩を含む電解着色処理浴についても、特に制限はなくて従来の電解着色処理浴と同様でよく、例えば可溶性金属塩として、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、銅 (Cu)、錫 (Sn)、クロム (Cr)、マグネシウム (Mg)、鉄 (Fe)、カドミウム (Cd)、チタン (Ti)、マンガン (Mn)、モリブデン (Mo)、カルシウム (Ca)、バナジウム (Ba)、鉛 (Pb)、亜鉛 (Zn) 等の金属の硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、塩酸塩、クロム酸塩等の無機酸塩や、シュウ酸塩、酢酸塩、酒石酸塩等の有機酸塩等を挙げることができる。

【0014】

また、この電解着色処理浴には、更に着色度向上等を目的に、必要に応じて亜二チオン酸ナトリウム、亜二チオン酸亜鉛等の亜二チオン酸塩や、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸ナトリウム等のチオ硫酸塩や、亜硫酸水素ナトリウム等の亜硫酸水素塩や、亜硫酸、亜硫酸ナトリウム等の亜硫酸塩や、チオグリコール酸、

チオグリコール酸アンモニウム等のチオグリコール酸塩等の強還元性化合物を始めとする添加剤を添加してもよい。

【0015】

本発明において、交流電解着色処理に先駆けて行なわれる電流制御着色前処理は、最終電圧を規制して直流を通電する電流制御着色前処理である必要があり、電解着色処理浴中にアルミニウム材を浸漬し、このアルミニウム材を陽極として直流を通電し、この時の電圧値が予め設定した最終電圧に到達したところでこの電流制御着色前処理を終了する。

【0016】

ここで、電流制御着色前処理における処理条件については、一定電流を流すことにより、初期においては浴抵抗の小さな陰極に近い部分に多くの電流が流れ、当該部のバリアー層が厚くなって抵抗が相対的に大きくなり、逆に、陰極から遠い部分は累積電流値が少なくてバリアー層の抵抗が相対的に小さくなる。この結果、次の工程の電解着色工程では、各部への電流配分（分布）が均一化され、均一着色条件が整えられる。

【0017】

このようにして電流制御着色前処理が終了した後、本発明においては、同じ電解着色処理浴をそのまま使用し、アルミニウム材に電圧制御交流波形を通電して交流電解着色処理を行なう。

【0018】

この場合、交流電解着色処理の方法については、特に制限はなく、従来の方法と同様にして行なうことができるが、使用する交流波形としては交流又は交直重畳波形等の交流と同等の効果を有する電流波形であればよく、また、この交流波形のピーク電圧については、以下の理由から、電流制御着色前処理で予め設定した最終到達電圧の0.55～0.8倍、好ましくは最終到達電圧の0.65～0.75倍に設定するのがよい。この使用する交流波形のピーク電圧が、電流制御着色前処理で予め設定した最終到達電圧の0.55倍より低いと、着色しないか、若しくは着色速度が著しく遅くなり、反対に、0.8倍を超えて高いと、交流電解着色処理時の電流分布を一定に維持することが困難になり、均一な色調を得

ることが難しくなる。

【0019】

この点については、本発明者らの研究によると、次のように理解することができる。

すなわち、電解着色処理においては、還元反応によって浴中の金属種が皮膜中に析出することで色調が与えられる。従って、色調を均一にするということは、アルミニウム材を陰極として電解着色処理を行う際に、このアルミニウム材の電流分布を均一にすることにほかならない。

【0020】

アルミニウム材を陽極として最終電圧を規制した電流制御着色前処理を行った場合、各部の浴抵抗に対応した皮膜抵抗が形成されることから、着色前処理終了時点においてアルミニウム材の電流分布を均一にすることができる。

【0021】

しかるに、その後、交流波形を通電して交流電解着色処理を行う場合に、この交流波形のピーク電圧が電流制御着色前処理時の最終電圧と同等若しくはそれより高いと、着色前処理終了時点においてアルミニウム材の電流分布が均一になっているにもかかわらず、交流電解着色処理時のアルミニウム材の電流分布は均一にならず、色調が不均一になる。これは、皮膜抵抗自体が、電流方向によりその抵抗値に差異が生じるという性質を持ち、アルミニウム材が陰極となる場合の抵抗値は陽極である場合に比べて減少するためである。

【0022】

そして、本発明者らは、この問題について検討した結果、交流電解着色処理時における皮膜抵抗の変化が、電流制御着色前処理時の最終電圧と交流電解着色処理時の交流波形のピーク電圧との間の比に依存し、密接な関係があることを見出した。すなわち、先ず、最終電圧を規制して直流を通電する電流制御着色前処理を行い、引き続いて同じ電解着色処理浴中で上記電流制御着色前処理時の最終電圧の0.55～0.8倍のピーク電圧を有する電圧制御交流波形を通電して交流電解着色処理を行うことにより、着色前処理終了時の皮膜抵抗の変化に対応した均一な電流分布を得ることが可能となり、均一な色調を得ることができる。

【0023】

実際の操業においては、生産性の向上を図るために、この最終電圧の0.55～0.8倍の範囲内でなるべく高い電圧を選択することが必要であり、この色調の均一性と生産性向上の両者を満足するために、より好ましくは、電解着色処理浴中に配置された電流制御着色前処理後のアルミニウム材に交流電圧を走査し、得られた電圧－電流曲線における平坦領域及び立上り領域の各延長線の交点を与える境界電圧 E_0 を求め、交流電解着色処理時のピーク電圧をこの境界電圧 E_0 に設定するのが望ましい。この境界電圧 E_0 は、通常電流制御着色前処理で予め設定した最終到達電圧の0.7～0.8倍程度になり、着色前処理条件やその他の条件（陽極酸化皮膜処理の差異の条件やその後の水洗条件等）により若干変動するが、最終的に最適な交流又は交直重畳波形のピーク電圧として一義的に決定される。

【0024】

本発明方法によれば、電流制御着色前処理の初期及び中期においては、対極に近い部分等の電流が流れ易い箇所においてバリアー層が優先的に成長し、このバリアー層の成長に伴って皮膜の抵抗が増加し、これによってこの部分における電流の流れ易さが抑制される。すなわち、電流制御着色前処理で電流の流れ易い部分においてバリアー層の成長が優先的に生起するので、交流電解着色処理において位置に起因する電流の流れ易さの差が解消され、同一通電ロット内においてアルミニウム材の表面全域を均一な電流分布で電流が流れるようになり、同一通電ロット内での色調のバラツキが解消される。

【0025】

また、本発明方法においては、上記電流制御着色前処理を予め設定した最終電圧まで行なうので、たとえ浴条件が各通電ロット間で変動しても、この電流制御着色前処理によって最終的に調整されるバリアー層の状態が各通電ロット間で均一になり、各通電ロット間においてアルミニウム材の表面全域を均一な電流分布で電流が流れるようになり、各通電ロット間での色調のバラツキも可及的に解消される。

【0026】

【発明の実施の形態】

以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明の好適な実施の形態を具体的に説明する。

【0027】

実施例 1

アルミニウム素材として A 6 0 6 3 S - T 5 を使用し、 $20\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $100 \text{ A/m}^2 \times 30$ 分の条件で陽極酸化皮膜処理をしてアルミニウム素材の表面に膜厚 $10 \mu\text{m}$ の陽極酸化皮膜を生成せしめ、次いで pH 1 の酸性浴で 5 分間水洗し、アルミニウム材を得た。

【0028】

次に、 CuSO_4 : 25 g/l リットル及び H_2SO_4 : 5 g/l リットルの組成を有する電解着色処理浴を建浴し、上記アルミニウム材を陽極として電流密度 25 A/m^2 、浴温度 25°C 、及び最終到達電圧 20 V の条件で電流制御着色前処理を行なった。この際の処理時間は約 20 秒であった。

【0029】

このようにして電流制御着色前処理が終了したのち、同じ電解着色処理浴中で 0 V を起点として 1 V/秒 の速度で交流ピーク電圧を上昇させて走査し、電圧－電流曲線を求めた。

結果は、図 1 に示すとおりであり、その平坦領域及び立上り領域の各延長線の交点から境界電圧 E_0 を求めたところ、この境界電圧 E_0 は 14 V であった。

【0030】

更に、同じ電解着色処理浴中で商用交流のピーク電圧をこの境界電圧 E_0 の 14 V に設定し、 50 秒間、 100 秒間、及び 150 秒間通電して交流電解着色処理を行い、ピンク色及び赤色に電解着色されたアルミニウム材を得た。

得られた電解着色アルミニウム材について測色し、各時間毎に同一通電ロット内での色調の均一性（色差： ΔE^*_{ab} ）を求めた。

【0031】

また、上記と同じ条件で陽極酸化皮膜処理、電流制御着色前処理、及び交流電解着色処理を繰り返し、上記と同様にして得られた電解着色アルミニウム材を測

色し、各通電ロット間での色調の均一性（色差： ΔE^*_{ab} ）を求めた。

結果を表 1 に示す。

【0032】

実施例 2

電流制御着色前処理の処理条件及び交流電解着色処理における商用交流のピーク電圧を表 1 に示す条件で行なった以外は、上記実施例 1 と同様にして、電流制御着色前処理及び交流電解着色処理を行い、電解着色されたアルミニウム材を得た。

得られた電解着色アルミニウム材について、実施例 1 と同様にして色調の均一性を調べた。結果を表 1 に示す。

【0033】

比較例 1

電流制御着色前処理をしないで実施例 1 と同じ条件で交流電解着色処理を行い、電解着色されたアルミニウム材を得た。

得られた電解着色アルミニウム材について、実施例 1 と同様にして色調の均一性を調べた。結果を表 1 に示す。

【0034】

比較例 2～3

電流制御着色前処理の処理条件及び交流電解着色処理における商用交流のピーク電圧を表 1 に示す条件で行なった以外は、上記実施例 1 と同様にして、電流制御着色前処理及び交流電解着色処理を行い、電解着色されたアルミニウム材を得た。

得られた電解着色アルミニウム材について、実施例 1 と同様にして色調の均一性を調べた。結果を表 1 に示す。

【0035】

比較例 4

電解電圧 30 V 及び処理時間 30 秒の条件で定電圧着色前処理を行い、次いで実施例 2 と同じ条件で交流電解着色処理を行い、電解着色されたアルミニウム材を得た。

得られた電解着色アルミニウム材について、実施例 1 と同様にして色調の均一性を調べた。結果を表 1 に示す。

【0036】

【表 1】

| | | 着色前処理条件 | 交流電解着色処理条件 | | | 色差： ΔE^* | |
|-------------|---|------------------------------------------------------|-------------------------|----------------------|------------|------------------|------|
| | | | ピーク 電圧 ^{*1} | ^{*2} 電圧比 | 通電時 間：秒 | ロット内 | ロット間 |
| 実 施 例 | 1 | 電流制御着色前処理 電流密度：25 A/m ² 最終到達電圧：20 V | 14 V | 0.70 | 50 | 1 | ≤1 |
| | | | | | 100 | 1 | ≤1 |
| | | | | | 150 | 1 | ≤1 |
| | 2 | 電流制御着色前処理 電流密度：50 A/m ² 最終到達電圧：30 V | 21 V | 0.70 | 50 | 1 | ≤1 |
| | | | | | 100 | 1 | ≤1 |
| | | | | | 150 | 1 | ≤1 |
| 比 較 例 | 1 | 着色前処理なし | 14 V | — | 20 | 24 ^{*3} | 6 |
| | | | | | 50 | 9 ^{*3} | 5 |
| | 2 | 電流制御着色前処理 電流密度：50 A/m ² 最終到達電圧：30 V | 25 V | 0.83 | 50 | 6 ^{*3} | 3 |
| | | | | | 100 | ≥3 ^{*3} | 3 |
| | 3 | 電流制御着色前処理 電流密度：50 A/m ² 最終到達電圧：30 V | 14 V | 0.50 | 50 | 着色せず | |
| | | | | | 100 | 着色せず | |
| | 4 | 定電圧着色前処理 電解電圧：30 V 処理時間：30秒 | 21 V | 0.70 | 100 | ≥4 ^{*3} | 4 |

(注) *1) 交流電解着色処理時の交流のピーク電圧

*2) 電圧比＝ピーク電圧／最終到達電圧

*3) 着色時間依存性が極めて大きい

【0037】

【発明の効果】

本発明によれば、アルミニウム材の交流電解着色処理の際に、同一通電ロット内での色調の均一性は勿論、各通電ロット間で発生する着色ムラを可及的に防止し、均一な色調に着色されたアルミニウム材を工業的にかつ安定的に製造することができる。

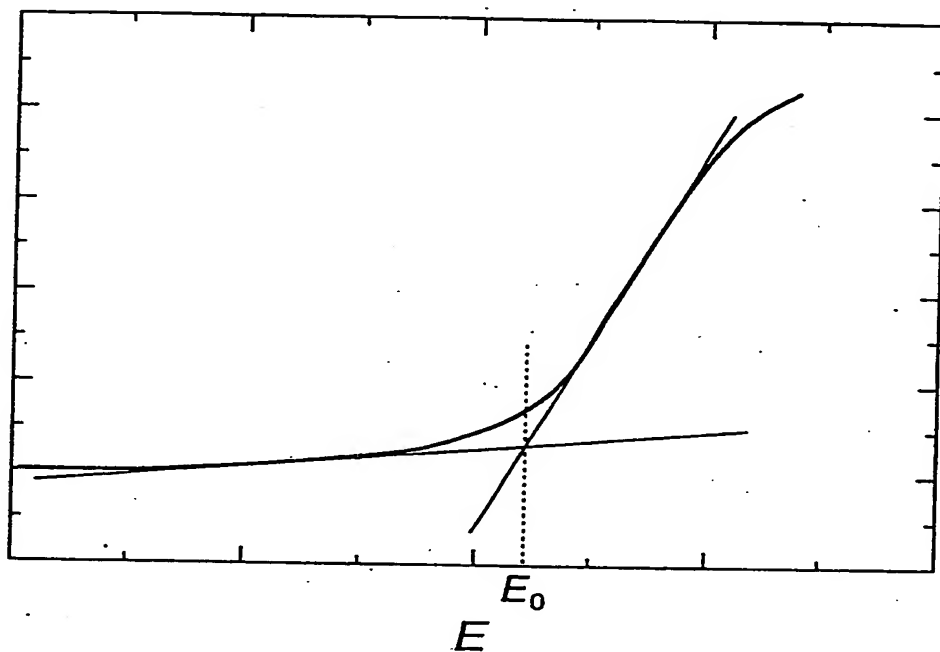
【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、実施例 1 で境界電圧 E_0 を求めたときの電圧－電流曲線を示すグラフ図である。

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 色調の均一性に優れた電解着色アルミニウム材を工業的に容易に製造することができるアルミニウム材の電解着色方法を提供する。

【解決手段】 陽極酸化皮膜処理を施したアルミニウム又はアルミニウム合金からなるアルミニウム材を可溶性金属塩を含む電解着色処理浴中に浸漬し、このアルミニウム材に交流波形を通電して交流電解着色処理を行うアルミニウム材の電解着色方法であり、上記交流電解着色処理に先駆けて、上記電解着色処理浴中でアルミニウム材を陽極とし、最終電圧を規制して直流を通電する電流制御着色前処理を行い、引き続いて同じ電解着色処理浴中でアルミニウム材に上記電流制御着色前処理時の最終電圧の0.55～0.8倍のピーク電圧を有する電圧制御交流波形を通電して交流電解着色処理を行う、アルミニウム材の電解着色方法である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004743]

1. 変更年月日 1996年 2月13日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都品川区東品川二丁目2番20号

氏 名 日本軽金属株式会社



b
b
F
v
v

b
b
b
b
b